Rev. Acad. Canar. Cienc., XVIII (Núm. 3), 161-166 (2006) (publicado en agosto de 2007)

DESARROLLO DE MATERIALES CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA PARA ELECTRODOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Roxana González Rodríguez[a], Florent Dubos[a,b], Mickäel Vivien[a,b], Juan Peña Martínez[a], David Marrero López[a], Domingo Pérez Coll[a], Juan Carlos Ruiz Morales[a], Agustín Rodríguez Gutiérrez[a] & Pedro Núñez Coello[a,*]

[a] Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, España
[b] Instituto Universitario de Tecnología, Universidad de Bordeaux, Francia
* e-mail: pnunez@ull.es

Resumen

Se describe la síntesis y caracterización de diferentes materiales con estructura tipo perovskita, con el propósito de investigar sus propiedades y su posible aplicación como electrodo para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). La microestructura de dichos materiales se ha optimizado utilizando un método de síntesis de precursores, concretamente la liofilización. Además al disminuir el tamaño de grano de las muestras policristalinas, se consigue reducir la temperatura de sinterización de los electrodos sobre el electrolito, mejorando las propiedades de la interfase y por tanto el rendimiento electroquímico.

1. Introducción

En la apuesta por el hidrógeno como vector energético, las pilas de combustible son una pieza indispensable para su aprovechamiento y explotación. Centrándonos en las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), ya existen unidades capaces de proporcionar potencias de 60 kW a 10 MW eléctricos. En la figura 1 se ilustra el esquema de una pila SOFC y el proceso electroquímico en que se basa su funcionamiento.

En los diseños existentes a gran escala, se aprovechan las altas temperaturas de operación (~ 1273 K) para desarrollar sistemas combinados de cogeneración de energía. Sin embargo las ventajas que se consiguen reduciendo la temperatura de trabajo son entre otras, un aumento de la vida de los materiales y sobre todo la reducción de costes.

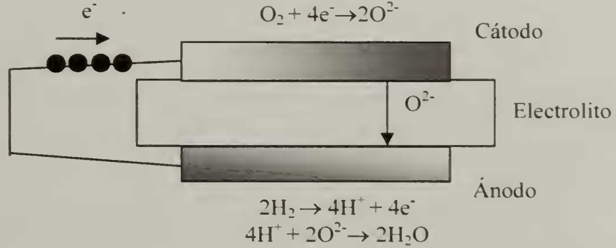


Figura 1. Esquema del proceso redox en una pila SOFC.

En cambio, para conseguir el éxito comercial a pequeña escala, se necesita el desarrollo de nuevos materiales con los cuales puedan obtenerse sistemas que operen a temperaturas intermedias, desde 773 a 1073 K [1]. El problema de reducir la temperatura de operación en una SOFC es que implica una disminución en la densidad de potencia proporcionada por la celda, debido principalmente a la pérdida de conductividad iónica del electrolito y de la actividad catalítica de los electrodos. En la actualidad para evitar dichos problemas, o bien se reduce el espesor del electrolito o se usa un electrolito y material de electrodo que pueda proporcionar un rendimiento satisfactorio. El electrolito más usado a alta temperatura es la zirconia estabilizada con ytria, $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ (YSZ). Sin embargo, cuando la temperatura se reduce a 973 K, el espesor del electrolito de YSZ debe reducirse a 15 μm o menos para disminuir la resistencia al transporte iónico, implicando una pérdida de las propiedades mecánicas para funcionar como soporte. En este caso, la capa de YSZ debe ser soportada por un electrodo, que normalmente es el ánodo, aunque hay algunos diseños de electrolito soportado por cátodo [2,3]. Si la temperatura se reduce en el intervalo 773-873 K, la conductividad del YSZ es tan baja que ni siquiera en capa fina puede ser usado; se debe utilizar otro tipo de electrolito.

Con la misma estructura que el YSZ, fluorita (AO_2), y con una conductividad iónica mayor, se tiene la ceria dopada con gadolinio o samario [4,5], $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (CGO) y $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ (CSO), pero en condiciones reductoras presenta conductividad tipo n (electrónica), debido a la reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+} [6] dando lugar a una disminución de la eficiencia y del rendimiento del sistema [7]. Si se trabaja a temperaturas cercanas a 773 K la conductividad electrónica del CGO se reduce a favor de la conductividad iónica, pero existen problemas para conseguir materiales de cátodo que funcionen efectivamente a bajas temperaturas, aunque existen grupos de investigación trabajando en esta línea [8].

Un nuevo electrolito basado en el molibdato de lantano, $La_2Mo_2O_9$ (LMO) ha sido recientemente propuesto para aplicaciones a temperatura intermedia [9]. Marrero et al. [10], han encontrado que la fase β, la de mayor conductividad iónica, puede ser estabilizada con el dopado de wolframio, $La_2Mo_{2-x}W_xO_9$. Sin embargo, su uso puede quedar limitado por su inestabilidad en ambientes altamente reductores [11].

Otras estructuras estudiadas ampliamente son las perovskitas (ABO_3), que debido a su versatilidad, han servido en la preparación de conductores iónicos puros, basados en el $LaGaO_3$ (LGO) dopando en la posición A y B con Sr^{2+} y Mg^{2+} respectivamente [12] o en conductores mixtos como cobaltitas, $LaCoO_3$ [13], manganitas, $LaMnO_3$ [14], o ferritas, $LaFeO_3$ [15], todas ellas dopadas en la posición A de la perovskita, con Sr^{2+} para obtener buenas propiedades como materiales de cátodo. En el caso de conductores iónicos puros, el dopado en la posición A y B de la perovsquita provoca la creación de vacantes en la red que se traduce en una alta conductividad iónica. La formulación $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815}$ (LSGM) es la de mayor conductividad iónica [16] a 1073 K, incluso de magnitud comparable a la de YSZ a 1273 K.

Ahora bien, la conductividad iónica no es ni el único factor a tener en cuenta para la elección de un electrolito en la construcción de una pila SOFC, ni el más decisivo; es mucho más importante obtener un sistema compatible entre los electrodos y dicho electrolito desde el punto de vista de reactividad química y compatibilidad térmica (coeficientes de expansión similares).

La utilización de métodos de precursores, tales como liofilización [17,18] y sol-gel [19], permiten obtener materiales de electrodo con mejor microestructura, lo que repercute en el rendimiento electroquímico del sistema. Una línea de trabajo del grupo de investigación consiste en mejorar el rendimiento del sistema electrodo-electrolito por cambios en la microestructura. Ello se consigue disminuyendo la temperatura de sinterización gracias a la obtención de precursores con un tamaño de grano menor, que puede llegar a ser nanométrico, usando métodos alternativos de síntesis al método cerámico clásico. En el presente trabajo se han sintetizado, mediante ruta de precursores, diferentes compuestos con estructura tipo perovskita: $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ (LSC), $La_{0.7}Sr_{0.3}CuO_3$ (LSCu), $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSM), $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (SSCF) y $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Fe_{0.5}$ (LSCF).

2. Procedimiento experimental

2.1. Síntesis

En la preparación de las fases por liofilización de LSC, LSCu, LSM, SSCF y LSCF se han empleado nitratos de La, Sr, Mn, Co, Fe y acetato de Cu de alta pureza. En cualquier caso, antes de pesar el correspondiente nitrato, se determinó su contenido en agua mediante análisis termogravimétrico (TG/DTA) para asegurar la correcta estequiometría del compuesto.

El método de liofilización consiste en la preparación de precursores por sublimación, a partir de una disolución congelada de cationes en proporciones estequiométricas, y a pH básico o neutro, que se consigue con la adición de disolución de NH_3. Para mantener los cationes en disolución se utilizan agentes complejantes como el ácido cítrico, a pH básico y en una relación molar ligando/metal (L/M) de 2 ó 3 según el catión en cuestión sea divalente o trivalente, respectivamente; o bien, ácido etilendiamintetraacético (EDTA), con una relación L/M de 3 y a pH neutro. Nuestra experiencia nos aconseja el uso de EDTA a pH neutro en todos los ensayos. Una vez obtenida la disolución de los respectivos cationes, según la composición deseada, se adiciona, gota a gota, dicha solución desde una bureta en nitrógeno líquido, congelándose inmediatamente. El sólido resultante se liofiliza a una presión de 1 a 10 Pa en un liofilizador Heto Lyolab 3000, durante, al menos, 2 días. El liofilizado que se obtiene se calcina a 573 K durante 2 horas, obteniéndose un producto muy esponjoso que se muele y se vuelve a calcinar en varias etapas con molienda intermedia. La temperatura final en todos los casos fue de 1173 K, 5 horas.

2.2. Caracterización estructural

El tratamiento térmico óptimo para conseguir la fase cristalina se estimó a partir de análisis termogravimétricos de los precursores amorfos de partida. En la figura 2, a modo de ejemplo se representa el TG/DTA del precursor de SSCF y LSCF.

Para el estudio estructural se han utilizado las técnicas de difracción de Rayos X (XRD), equipos Philips X'Pert y X'Celerator; microscopia electrónica de barrido (SEM), equipo JEOL JSM-5600; y análisis mediante dispersión de Rayos X (EDS), equipo Oxford INCA Energy 200.

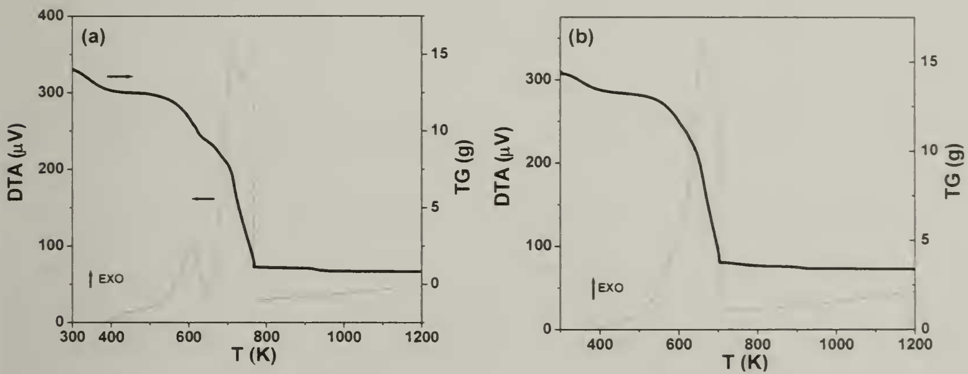


Figura 2. TG/DTA del precursor a 573 K de SSCF (a) y LSCF (b).

2.3. Estabilidad y compatibilidad

Mezclas homogéneas de material sintetizado con material de electrolito, 1:1 en peso, han sido tratadas a diferentes temperaturas durante 10 horas, para el estudio mediante XRD de la compatibilidad química entre ellos. Para el estudio de estabilidad en ambiente reductor, muestras de los compuestos se introducen en un tubo de cuarzo por donde circula una corriente de 5%H_2/Ar. El tubo se coloca en el interior de un horno tubular programándose a una temperatura de 973 K durante 48 horas. Después de dicho proceso las muestras se analizan por XRD.

2.4. Caracterización electroquímica

La conductividad total se determinó mediante el método de cuatro contactos de van der Paw [20] y la resistencia de polarización en atmósfera oxidante y reductora con una celda especial de gases por espectroscopia de impedancia compleja [21]. Se empleó una fuente de alimentación Yokogawa 7651, un multímetro Keithley 2700 y un potenciostato-analizador de frecuencias Solartron SI 1260.

3. Discusión y resultados

Los difractogramas de las muestras tratadas a 1173 K de los precursores de LSC, LSCu, LSM y SSCF, una vez refinados mediante el método de Rietveld, usando los programas Fullprof y WinPLOTR [22,23] indican que se ha obtenido la fase deseada sin impurezas o segregaciones considerables. En la figura 3a se ilustran los difractogramas del precursor de SSCF a 973 K y de la fase obtenida a 1173 K. En el caso de LSCF, figura 3b, las impurezas en el difractograma a 973 K se han identificado como $SrCrO_4$. Un tratamiento térmico posterior a 1473 K durante 5 horas permite conseguir la fase LSCF sin impurezas. Comparando el resultado obtenido con la literatura [24], se pone de manifiesto que con el método de liofilización se puede obtener el producto a menor temperatura y con un tamaño de grano menor.

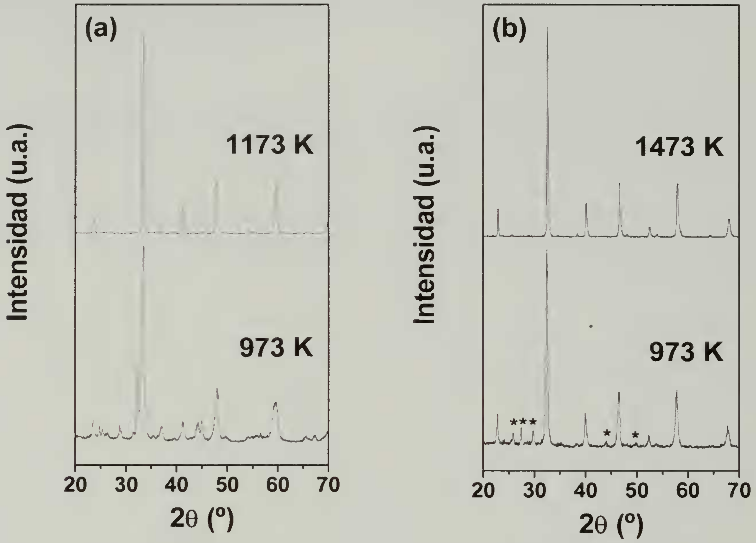


Figura 3. Difractogramas de SSCF (a) y LSCF (b) según temperatura. $SrCrO_4$ (*).

En la figura 4, se presentan dos imágenes de SEM del material LSCF, con la misma escala, uno preparado por un método cerámico convencional, figura 4a, y el preparado por liofilización, figura 4b. La diferencia de tamaño de grano es notoria. El liofilizado posee un tamaño de grano menor y una distribución de los mismos más homogénea. Una vez obtenida la microestructura deseada, el siguiente paso ha sido la determinación de la conductividad y la resistencia de polarización en diferentes atmósferas, usando YSZ de electrolito.

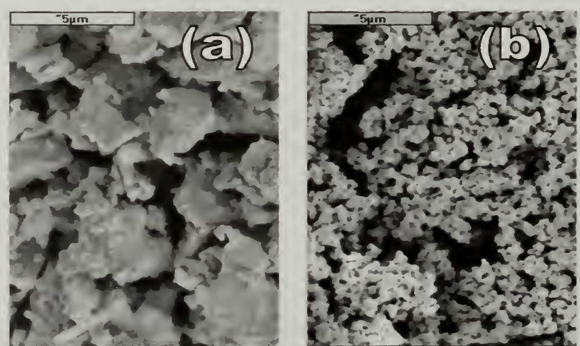


Figura 4. Imágenes de SEM de la fase LSCF obtenida por un método cerámico convencional (a) y liofilización (b).

En la figura 5 se representan los valores de resistencia de polarización del sistema LSCF/YSZ/LSCF en aire y 5%H_2/Ar. Se observa como los valores de polarización en atmósfera reductora son menores que en aire. Los espectros de impedancia [25,26], restando la contribución de la resistencia del electrolito, a 973 y 1173 K de dicho sistema se muestran en la figura 6.

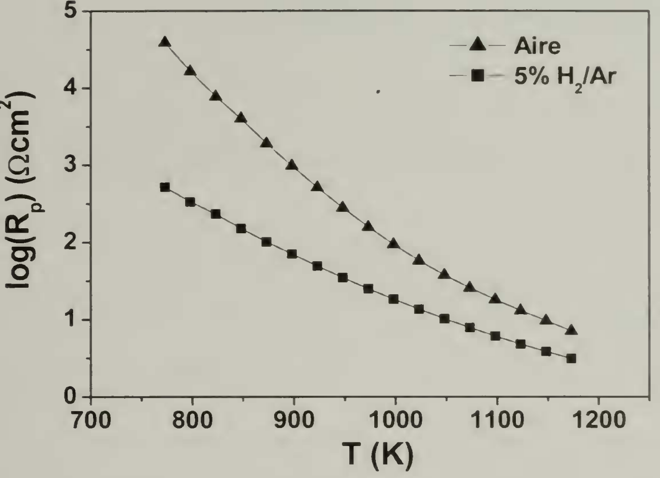


Figura 5. Variación de la resistencia de polarización (R_p) vs. la temperatura en el sistema LSCF/YSZ/LSCF.

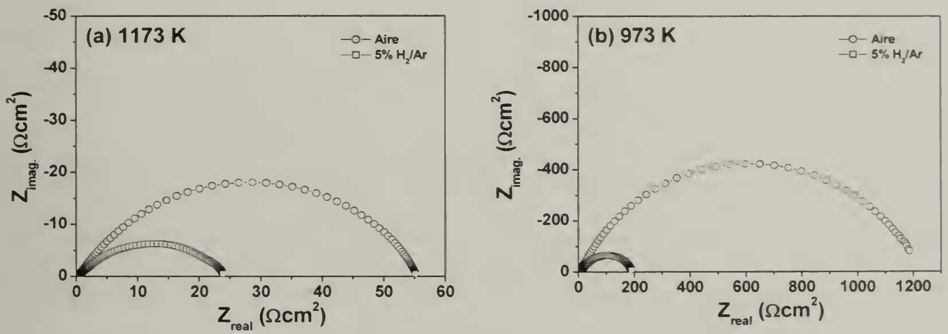


Figura 6. Espectros de impedancia compleja del sistema LSCF/YSZ/LSCF en aire (circulo) y 5%H_2/Ar (cuadrado) a 1173 K (a) y 973 K (b).

Con los datos de polarización y con el estudio previo de estabilidad en ambiente reductor y compatibilidad química entre electrodo y electrolito, se establece si el material puede ser un buen candidato para cátodo o ánodo.

En el caso de LSCF, la fase es estable en ambiente oxidante y reductor, y no presenta reacción química con el electrolito YSZ a 1473 K, que es la temperatura máxima de sinterización del electrodo sobre el electrolito. Por todo lo anterior, parece más viable usar LSCF como material de ánodo que de cátodo, aunque podría ser utilizado en diseños de pilas simétricas [27]. El resto de los compuestos preparados parecen indicados, a priori, como materiales de cátodo, sobre todo por su poca estabilidad en atmósfera reductora. En cualquier caso, en la actualidad, se está procediendo a la realización de medidas de evaluación con combustible y gas oxidante, situación real de una pila SOFC, para determinar el rendimiento electroquímico de la celda empleando los compuestos preparados como material de electrodo, para completar su caracterización eléctrica.

4. Conclusiones

Diversos compuestos con estructura tipo perovskita, han sido sintetizados a partir de precursores con tamaño de partícula nanométrico, obtenidos por el método de liofilización. Se obtiene de esta manera una mejor microestructura para su aplicación como material de electrodo en pilas SOFC. De hecho los estudios electroquímicos indican un mejor rendimiento debido a la disminución de la resistencia de polarización y a la mejora de la interfase electrodo-electrolito.

Agradecimientos

Agradecemos a la Academia Canaria de Ciencias por la beca concedida a R. González Rodríguez, así como la financiación económica del Ministerio de Ciencia (MAT2004-03856) y del Gobierno Autónomo de Canarias (PI2004/093).

Referencias

[1] B.C.H. Steele y A. Heinzel, *Nature* **414** (2001) 345-352.
[2] A. Weber, M. Becker, A.C. Müller, E. Ivers-Tiffée, Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII), Paris, France 2003.
[3] K. Yamahara, C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, *Solid State Ionics* **176** (2005) 451-456.
[4] D. Pérez-Coll, P. Núñez, D. Marrero-López, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, *J. Solid State Electr.* **8** (2004) 644.
[5] D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.CC. Abrantes, D. P. Fagg, V.V. Kharton, J.R. Frade, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2799.
[6] J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J. R. Frade, Electrochim. Acta **48** (2003) 2761.
[7] D. Pérez Coll, Tesis Doctoral, U. La Laguna 2005.
[8] J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpdt , *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1161 – 1172 .
[9] D. Marrero-López, J. Canales-Vazquez, J.C. Ruiz-Morales, A. Rodríguez, J.T.S. Irvine and P. Núñez, *Solid State Ionics* **176** (2005) 23-24.
[10] D. Marrero-López, J. Canales-Vazquez, J.C. Ruiz-Morales, J.T.S. Irvine and P. Núñez, *Electrochemi. Acta* **50** (2005) 4385-4395.
[11] D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C.C. Abrantes and J.R. Frade, *J. Solid State Electrochem.* **8** (2004) 638-643.
[12] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3801-3803.
[13] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics* **135** (2000) 631.
[14] J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruiz Morales, C. Savaniu, P. Nuñez and J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.* (2005) in press.
[15] S.P. Simner, J.P. Shelton, M.D. Anderson, J.W. Stevenson, *Solid State Ionics* **161** (2003) 11-18.
[16] K. Huang, S.R. Tichy and J.B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1998) 2565-25758.
[17] D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, P. Nuñez, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 2377-2385.
[18] D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade, J.C.C. Abrantes, Electrochemi. Acta **48** (2003) 1551.
[19] J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruiz Morales, B.E. Bürgler, P. Nuñez and L.J. Gauckler, *J. Power Sources* (2005) in press.
[20] L.J. van der Pauw, Philips Technical Review 20 1958.
[21] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine and P. Nuñez, *J. Mater. Chem.* (2005) in press.
[22] J. Rodríguez-Carvajal, FullProf 2004 ver. 3.00, Lab.Léon Brillouin, CEA-Saclay, France 2005.
[23] T. Roisnel y J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR, Laboratoire Léon Brillouin-LSCI, France 2005.
[24] S. Tao y J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4116 -4121.
[25] J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, P. Núñez, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2011-2022.
[26] J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine, P. Núñez, *Materials Research Bulletin* **39** (2004) 1299-1318.
[27] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.T.S. Irvine and P. Nuñez, *Chem. Mater.* (2005) in press.